

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-137694

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.CI.

C30B 29/36

(21)Application number : 2001-329162

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 26.10.2001

(72)Inventor : OTANI NOBORU  
KATSUNO MASAKAZU  
FUJIMOTO TATSUO  
YASHIRO HIROKATSU

## (54) SEED CRYSTAL FOR GROWING SILICON CARBIDE SINGLE CRYSTAL, SILICON CARBIDE SINGLE CRYSTAL INGOT AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a large diameter silicon carbide single crystal ingot with low defect concentration, and to provide a method of producing the same.

SOLUTION: When a silicon carbide single crystal is grown by a sublimation recrystallization method using a seed crystal, a high quality silicon carbide single crystal ingot is obtained by controlling the thickness of the seed crystal to be  $\geq 0.6$  and  $\leq 3.0$  mm.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-137694

(P2003-137694A)

(43)公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 30 B 29/36

識別記号

F I

C 30 B 29/36

テ-マコ-ド<sup>\*</sup>(参考)

A 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-329162(P2001-329162)

(22)出願日 平成13年10月26日 (2001.10.26)

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 大谷 昇

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

(72)発明者 勝野 正和

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭化珪素単結晶育成用種結晶と炭化珪素単結晶インゴット及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 低欠陥大口径の単結晶炭化珪素インゴットと  
その製造方法を提供する。

【解決手段】 種結晶を用いた昇華再結晶法により炭化  
珪素単結晶を成長させる際に、種結晶の厚さを0.6m  
以上3.0mm以下とし、高品質な炭化珪素単結晶イ  
ンゴットを得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 口径が40mm以上、厚さが0.6mm以上3.0mm以下である炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項2】 口径が40mm以上、厚さが0.8mm以上3.0mm以下である炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項3】 口径が40mm以上、厚さが0.8mm以上1.5mm以下である炭化珪素単結晶育成用種結晶。

【請求項4】 昇華再結晶法により種結晶上に炭化珪素単結晶を成長させる工程を包含する炭化珪素単結晶の製造方法であって、前記種結晶として請求項1～3のいずれか一項に記載の種結晶を用いることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項5】 請求項4に記載の製造方法により得られた炭化珪素単結晶よりなる炭化珪素単結晶インゴットであって、該インゴットの口径が50mm以上であることを特徴とする炭化珪素単結晶インゴット。

【請求項6】 請求項5に記載の炭化珪素単結晶インゴットを切断、研磨してなる炭化珪素単結晶基板。

【請求項7】 請求項6に記載の炭化珪素単結晶基板にエピタキシャル成長してなる炭化珪素単結晶エピタキシャルウエハ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭化珪素単結晶育成用種結晶と炭化珪素単結晶インゴット及びその製造方法に係わり、特に、青色発光ダイオードや電子デバイスなどの基板ウエハとなる良質で大型の単結晶インゴット及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 炭化珪素(SiC)は耐熱性及び機械的強度に優れ、放射線に強いなどの物理的、化学的性質から耐環境性半導体材料として注目されている。また近年、青色から紫外にかけての短波長光デバイス、高周波高耐圧電子デバイス等の基板ウエハとしてSiC単結晶ウエハの需要が高まっている。しかしながら、大面積を有する高品質のSiC単結晶を、工業的規模で安定に供給し得る結晶成長技術は、いまだ確立されていない。それゆえ、SiCは、上述のような多くの利点及び可能性を有する半導体材料にもかかわらず、その実用化が阻まれていた。

【0003】 従来、研究室程度の規模では、例えば昇華再結晶法(レーリー法)でSiC単結晶を成長させ、半導体素子の作製が可能なサイズのSiC単結晶を得ていた。しかしながら、この方法では、得られた単結晶の面積が小さく、その寸法及び形状を高精度に制御することは困難である。また、SiCが有する結晶多形及び不純物キャリア濃度の制御も容易ではない。また、化学気相

成長法(CVD法)を用いて珪素(Si)などの異種基板上にヘテロエピタキシャル成長させることにより立方晶のSiC単結晶を成長させることも行われている。この方法では、大面積の単結晶は得られるが、基板との格子不整合が約20%もあること等により多くの欠陥( $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ )を含むSiC単結晶しか成長させることができず、高品質のSiC単結晶を得ることは容易でない。

【0004】 これらの問題点を解決するために、SiC単結晶【0001】ウエハを種結晶として用いて昇華再結晶を行う改良型のレーリー法が提案されている(Yu.

M. Tairov and V.F. Tsvetkov, Journal of Crystal Growth, vol. 52 (1981) pp. 146-150)。この方法では、種結晶を用いているため結晶の核形成過程が制御でき、また不活性ガスにより雰囲気圧力を100Paから15kPa程度に制御することにより結晶の成長速度等を再現性良くコントロールできる。改良レーリー法の原理を図1を用いて説明する。種結晶となるSiC単結晶と原料となるSiC結晶粉末は蓋付き坩堝(通常、黒鉛あるいはタンタル等の高融点金属製)の中に収納され、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中(133Pa～13.3kPa)、摄氏2000～2400度に加熱される。この際、原料粉末に比べ種結晶がやや低温になるように温度勾配が設定される。原料は昇華後、濃度勾配(温度勾配により形成される)により種結晶方向へ拡散、輸送される。単結晶成長は、種結晶に到着した原料ガスが種結晶上で再結晶化することにより実現される。この際、結晶の抵抗率は、不活性ガスからなる雰囲気中に不純物ガスを添加する、あるいはSiC原料粉末中に不純物元素あるいはその化合物を混合することにより、制御可能である。SiC単結晶中の置換型不純物として代表的なものに、窒素(n型)、ホウ素、アルミニウム(p型)がある。改良レーリー法を用いれば、SiC単結晶の結晶多形(6H型、4H型、15R型等)及び形状、キャリア型及び濃度を制御しながら、SiC単結晶を成長させることができる。

【0005】 従来、種結晶として、デバイス作製に使用される0.3mm程度の厚さのSiC単結晶ウエハが用いられていた。SiC単結晶の最終製品形態であるこの40.3mm厚のSiC単結晶ウエハは安定且つ多量入手可能であり、表面品質などが優れているなどの利点がある。

【0006】 現在、上記の改良レーリー法で作製したSiC単結晶から口径2インチ(50mm)から3インチ(75mm)のSiC単結晶ウエハが切り出され、エピタキシャル薄膜成長、デバイス作製に供されている。しかしながらこれらの結晶には、ボイド状のマクロ欠陥あるいは微少な多結晶粒がしばしば観測される。これらボイド欠陥並びに微少多結晶粒は成長結晶中の種結晶近傍50に多く存在し、さらにマイクロバイブ等の結晶欠陥の原

因となっていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、従来の技術で作られたSiC単結晶にはボイド状のマクロ欠陥あるいは微少多結晶粒が存在している。これらの欠陥は、R.A. Stein, Physica B, vol. 185 (1993) pp. 211-216に記載されているように、種結晶の分解現象に起因していると考えられている。また、この種結晶の分解現象の原因としては、種結晶と坩堝蓋部の不均一な接触、種結晶中の熱歪等が考えられている。種結晶と坩堝蓋部の間には微少な隙間が出来やすく、また種結晶中には温度分布に伴なった熱歪が生じ易い。このような状況下では種結晶の分解が起こり易く、その結果、その上に成長した単結晶中にはボイド欠陥あるいは微少多結晶粒が発生し易くなる。これらの欠陥は、種結晶近傍に発生し、さらにその後の成長においてもマイクロパイプ等の結晶欠陥の原因となる。

【0008】これらボイド欠陥あるいは微少多結晶粒は、成長結晶をウェハ状に加工した際には、ウェハ中の結晶欠陥となる。また、これらの欠陥に起因して発生したマイクロパイプ等の結晶欠陥もウェハの品質を劣化させる。すなわち、改良レーリー法によるSiC単結晶製造において、種結晶近傍に発生するボイド欠陥あるいは微少多結晶粒は、SiC単結晶ウェハの高品質化にとって極めて重要な問題である。

【0009】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、ボイド欠陥あるいは微少多結晶粒、及びこれらに起因して発生する結晶欠陥の少ない良質の大口径インゴットを再現性良く製造し得る種結晶とSiC単結晶インゴット及びその製造方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種結晶の分解現象について鋭意観察・解析を行った結果、分解が生じても成長結晶に影響を及ぼし難い種結晶の形状を見出し、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、(1) 口径が4.0mm以上、厚さが0.6mm以上3.0mm以下である炭化珪素単結晶育成用種結晶、(2) 口径が4.0mm以上、厚さが0.8mm以上3.0mm以下である炭化珪素単結晶育成用種結晶、(3) 口径が4.0mm以上、厚さが0.8mm以上1.5mm以下である炭化珪素単結晶育成用種結晶、(4) 升華再結晶法により種結晶上に炭化珪素単結晶を成長させる工程を含する炭化珪素単結晶の製造方法であって、前記種結晶として(1)～(3)のいずれか一項に記載の種結晶を用いることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法、

(5) (4)記載の製造方法により得られた炭化珪素単結晶よりなる炭化珪素単結晶インゴットであって、該インゴットの口径が5.0mm以上であることを特徴とする炭化珪素単結晶インゴット、(6) (5)に記載の炭化珪素単結晶インゴットを切断、研磨してなる炭化珪素単

結晶基板、(7) (6)に記載の炭化珪素単結晶基板にエピタキシャル成長してなる炭化珪素単結晶エピタキシャルウェハ、である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明では、種結晶の厚さを、0.6mm以上3.0mm以下、好ましくは0.8mm以上3.0mm以下、より好ましくは0.8mm以上1.5mm以下とすることにより、ボイド欠陥あるいは微少多結晶粒の発生を防止し、良質の大口径のSiC単結晶インゴットを得ることができる。

【0012】本発明者らは、数多くの実験から、従来の薄いSiC単結晶ウェハを種結晶として用いる方法では、昇温中に生じる種結晶の分解が成長結晶の品質を大幅に劣化させることを見出した。本発明は、このような状況を鑑み、発明したものである。

【0013】図2を用いて、本発明の効果を説明する。図2は、改良レーリー法(図1)における種結晶と坩堝蓋部(通常、黒鉛製あるいはタンタル等の高融点金属製)を拡大したものである。まず図2(a)は、従来の薄いSiC単結晶ウェハを種結晶として用いた場合の種結晶の分解とその後の結晶成長の様子を表したものである。

種結晶は、昇温中に坩堝蓋部との不均一な熱的接触、あるいは種結晶中に発生する熱歪等により、一部劣化(分解)する。一般に、この分解は種結晶の裏面から起こるが、種結晶が薄い場合には、分解が種結晶表面に到達することがしばしば起こる。分解が種結晶表面に到達した場合には、その上に成長する単結晶中には、ボイド欠陥、微小多結晶粒等の結晶性の乱れがその近傍に生じ易い。またこのような結晶性の乱れは、さらにマイクロパイプ等の結晶欠陥の発生を引き起こし、その後成長する結晶部位の結晶品質も大幅に劣化させる。一方、種結晶ウェハが厚い場合には、図2(b)に示したように、昇温中に種結晶の分解が起こっても、分解が種結晶表面まで到達することなく、その後の結晶成長において、ボイド欠陥あるいは微少多結晶粒の発生、及びそれに伴うマイクロパイプ等の結晶欠陥の発生は起こらない。

【0014】本発明者らは、数多くの実験から、種結晶の厚さが0.6mm以上、好ましくは0.8mm以上の場合は、昇温中の種結晶の分解が種結晶表面に到達することなく、結果として種結晶分解の影響を全く受けずに結晶成長が可能であると見出した。

【0015】種結晶ウェハは厚くなるほど、一つのインゴットから取り出せる枚数が減少し、1枚当たりのコストが増加し好ましくない。従って、種結晶ウェハの厚さとしては、3.0mm以下、より好ましくは1.5mm以下とするのがよい。種結晶の厚さは、成長毎に常に同じ厚さであることが、再現性のある結晶成長を実現する上で好ましく、実際には1mm程度の厚さで種結晶ウェハの厚さを管理することが望ましい。また、改良レーリー

一法では、成長する結晶の口径はほぼ種結晶の口径と同じになる。従って、工業的に有用な口径50mm以上の基板を取り出せる口径50mm以上のSiC単結晶インゴットを得るには、種結晶の口径としては最低でも40mm以上が必要となる。

【0016】このような厚みのある種結晶を用いて、昇華再結晶法による単結晶成長を行うことにより、多少の種結晶の分解が発生しても、その影響は種結晶の結晶成長面に及ばず、成長結晶の品質は劣化することがなく、高品質のSiC単結晶インゴットを製造することができる。

【0017】本発明の製造方法で作製されたSiC単結晶インゴットは、50mm以上の大口径を有し、且つSiC単結晶基板の品質低下をもたらすボイド欠陥あるいは微小多結晶粒の発生、及びそれに伴うマイクロパイプ等の結晶欠陥が極めて少ないという特徴を有する。

【0018】このようにして製造したSiC単結晶インゴットを切断、研磨してなるSiC単結晶基板は、50mm以上の口径を有しているので、この基板を用いて各種デバイスを製造する際、工業的に確立されている従来の半導体（Si、GaAs等）ウエハ用の製造ラインを使用することができ、量産に適している。また、このような結晶欠陥が極めて少ないSiC単結晶基板、及びその上にCVD法等によりエピタキシャル薄膜を成長してなるSiC単結晶エピタキシャルウエハは、結晶欠陥に起因したデバイス製造歩留りの低下が極めて少ないという特徴を有する。

#### 【0019】

【実施例】以下に、本発明を実施例で詳細に説明する。

【0020】図3は、本発明で用いる製造装置の一例であり、種結晶を用いた改良型レーリー法によってSiC単結晶を成長させる装置の一例である。まず、この単結晶成長装置について簡単に説明する。結晶成長は、種結晶として用いたSiC単結晶1の上にSiC結晶粉末原料2を昇華再結晶化することにより行われる。種結晶のSiC単結晶1は、坩堝（黒鉛製）3の黒鉛製坩堝蓋4の内面に取り付けられる。SiC結晶粉末原料2は、坩堝3の内部に充填されている。このような坩堝3は、二重石英管5の内部に、黒鉛の支持棒6により設置される。坩堝3の周囲には、熱シールドのための黒鉛製フェルト7が設置されている。二重石英管5は、真空排気装置11により高真空排気（ $10^{-3}$ Pa以下）することができ、かつ内部雰囲気を高純度Arガス配管9によって供給されるArガスにより、高純度Arガス用マスフローコントローラ10で圧力制御することができる。また、二重石英管5の外周には、ワーカコイル8が設置されており、高周波電流を流すことにより坩堝3を加熱し、原料及び種結晶を所望の温度に加熱することができる。坩堝温度の計測は、坩堝上部及び下部を覆うフェルトの中央部に直径2～4mmの光路を設け坩堝上部及び

下部からの光を取りだし、二色温度計を用いて行う。坩堝下部の温度を原料温度、坩堝上部の温度を種温度とする。

【0021】（実施例）まず、種結晶として、口径50mmの（0001）面を有した六方晶系のSiC単結晶ウエハを用意した。この種結晶の厚さは1.0mmで、ダイヤモンド砥粒を用いた機械的研磨により両面を鏡面研磨した。次に黒鉛製坩堝蓋裏面に種結晶1を装着した。

【0022】次に、このようにして種結晶を固定した黒鉛製坩堝蓋4で坩堝3（黒鉛製）を閉じた後、黒鉛製フェルト7で被覆した。坩堝3の内部には、SiC結晶粉末原料2が充填されている。これらを支持棒（黒鉛製）6の上に乗せ、二重石英管5の内部に設置した。そして、石英管の内部を真空排気した後、ワーカコイルに電流を流し原料温度を摂氏200度まで上げた。その後、雰囲気ガスとして高純度Arガス配管9によりArガスを流入させ、高純度Arガス用マスフローコントローラ10により石英管内圧力を約80kPaに保ちながら、原料温度を目標温度である摂氏240度まで上昇させた。成長圧力である1.3kPaには約30分かけて減圧し、その後約20時間成長を続けた。この際の坩堝内の温度勾配は摂氏15度/cmで、成長速度は約0.7mm/時であった。得られた単結晶の口径は51.5mmで、高さは14mm程度であった。

【0023】こうして得られたSiC単結晶をX線回折及びラマン散乱により分析したところ、六方晶系のSiC単結晶が成長したことを確認できた。また、ボイド欠陥あるいは微小多結晶粒を評価する目的で、製造したSiC単結晶インゴットを切断、研磨して、厚さ0.3mm、口径51mmのSiC単結晶（0001）面基板を9枚作製した。基板の面方位は（0001）面から<11-20>方向に3.5度オフとした。これらの基板全てを光学顕微鏡で観察したところ、種結晶の分解が原因と思われるボイド欠陥あるいは微小多結晶粒、またこれらの欠陥が原因となって発生するマイクロパイプ等の結晶欠陥は、全く観測されなかった。

【0024】さらに、この51mm口径のSiC単結晶基板（種結晶側から4枚目のもの）を基板として用いて、SiCのエピタキシャル成長を行い、SiC単結晶エピタキシャルウエハを得た。SiCエピタキシャル薄膜の成長条件は、成長温度摂氏1500度、シラン（SiH<sub>4</sub>）、プロパン（C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>）、水素（H<sub>2</sub>）の流量が、それぞれ $5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{sec}$ 、 $3.3 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{sec}$ 、 $5.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{sec}$ であった。成長圧力は大気圧とした。成長時間は2時間で、膜厚としては約5mm成長した。

【0025】エピタキシャル薄膜成長後、ノマルスキー光学顕微鏡により、得られたSiCエピタキシャルウエハの表面モフォロジーを観察したところ、ウエハ全面に

度って非常に平坦で、ピット等の表面欠陥の非常に少ない良好な表面モフォロジーを有するSiCエピタキシャル薄膜が成長されているのが分かった。

【0026】(比較例) 比較例として、薄い種結晶ウエハを用いて、成長実験を行った。まず、種結晶として、口径50mmの(0001)面を有した六方晶系のSiC単結晶ウエハを用意した。この種結晶1の厚さは0.3mmとし、上記本発明の実施例と同じく両面をダイヤモンド砥粒を用いて鏡面研磨した。

【0027】この種結晶を用いて、実施例と同様の手順で成長実験を行い、口径51.5mmのSiC単結晶を得た。成長速度は約0.6mm/時で、高さは12mm程度であった。

【0028】得られたSiC単結晶をX線回折及びラマン散乱により分析し、六方晶系のSiC単結晶が成長できることを確認した。また、ポイド欠陥あるいは微小多結晶粒を評価する目的で、成長した単結晶インゴットを切断、研磨して、厚さ0.3mm、口径51mmのSiC単結晶(0001)面基板を、同一インゴットからの7枚作製した。基板の面方位は(0001)面から<11-20>方向に3.5度オフとした。これらの基板を光学顕微鏡で観察したところ、種結晶側から1枚目の基板に種結晶の分解が原因と思われるポイド欠陥と微小多結晶粒が観測された。これらの欠陥は、特に基板の周辺部に顕著に発生していた。また、これらの欠陥が原因となって発生したマイクロパイプ欠陥が、2枚目以降の全ての基板において周辺部に多量に発生していた。

【0029】さらに、この51mm口径のSiC単結晶基板(種結晶側から4枚目のもの)を基板として用いて、SiCのエピタキシャル成長を行い、SiC単結晶エピタキシャルウエハを得た。SiCエピタキシャル薄膜の成長条件は、実施例と同じ条件とした。成長時間は2時間で、膜厚としては約5mm成長した。

【0030】エピタキシャル薄膜成長後、ノマルスキーオptic顕微鏡により、得られたSiCエピタキシャルウエハの表面モフォロジーを観察したところ、ポイド欠陥、\*

\*微小多結晶粒が原因となって発生したマイクロパイプ欠陥が多量に存在する箇所上に成長したエピタキシャル薄膜表面には、ピット等の表面欠陥が多く観察され膜質が劣化しているのが分かった。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の種結晶によれば、種結晶を用いた改良型レーリー法において、ポイド欠陥あるいは微小多結晶粒、またこれらの欠陥が原因となって発生するマイクロパイプ等の結晶欠陥が少ない良質のSiC単結晶を再現性良く成長させることができる。このような結晶から切り出したSiC単結晶基板を用いれば、光学的特性の優れた青色発光素子、電気的特性の優れた高耐圧・耐環境性電子デバイスを製作することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 改良レーリー法の原理を説明する図である。

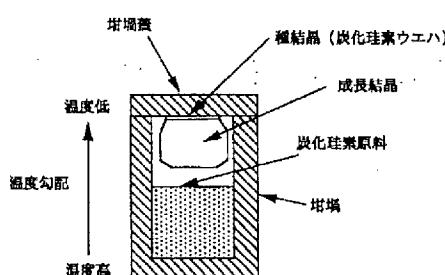
【図2】 本発明の効果を説明する図であって(a)は種結晶ウエハが薄い場合の種結晶の分解およびSiC単結晶成長の様子であり、(b)は種結晶ウエハが厚い場合の種結晶の分解およびSiC単結晶成長の様子である。

【図3】 本発明の製造方法に用いられる単結晶成長装置の一例を示す構成図である。

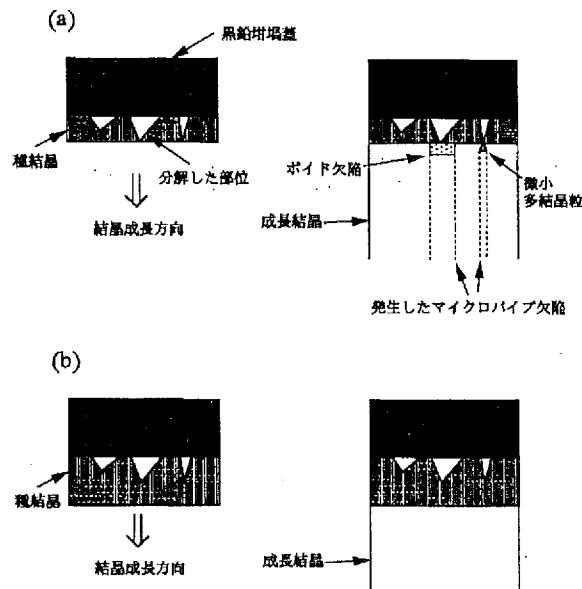
【符号の説明】

- 1 種結晶(SiC単結晶)
- 2 SiC結晶粉末原料
- 3 埋堀(黒鉛あるいはタンタル等の高融点金属)
- 4 黒鉛製坩堝蓋
- 5 二重石英管
- 6 支持棒
- 7 黒鉛製フェルト(断熱材)
- 8 ワークコイル
- 9 高純度Arガス配管
- 10 高純度Arガス用マスフローコントローラ
- 11 真空排気装置

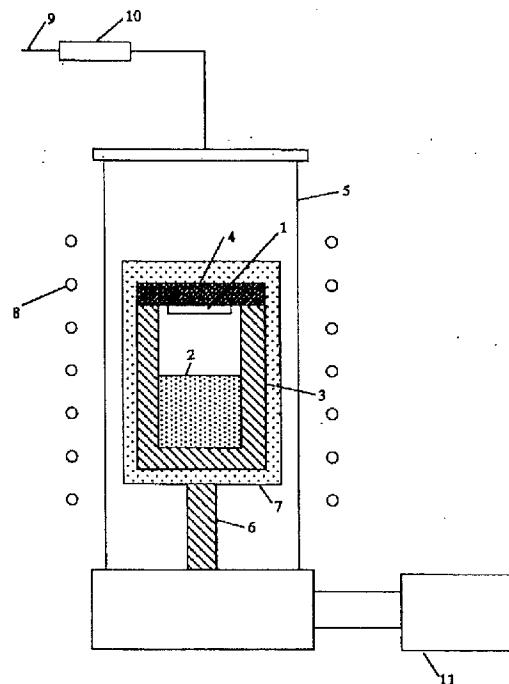
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 藤本 辰雄

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

(72)発明者 矢代 弘克

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

F ターム(参考) 4G077 AA02 AB09 BE08 DA18 ED04  
SA01 TK04